PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-010418

(43)Date of publication of application: 14.01.1992

(51)Int.CL H01L 21/316

(21)Application number : 02-111018 (71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1990 (72)Inventor : NAKAJIMA AKIRA
HARADA TAKASHI
KOMATSU MICHIO

(54) SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a semiconductor with an insulating film, having a small dielectric constant and a small etch rate and I so liable to crack during formation because of reduced shrinkage, by forming an insulating silica film using an insulating coating material, which contains a reaction product between silica sol obtained through the hydrolytic polycondensation of a specific alkoxysilane and a partial hydrolyte of alkoxysilane.

CONSTITUTION: A semiconductor device includes an insulating silica film formed of an insulating coating material. The coating material includes a reaction product between silica sol, obtained by hydrolytic polycondensation of an alkoxysilane r presented by RnSi(OR')4-n (R and R' are alkyl, aryl, or vinyl groups with a carbon number of 1 to 8), and a partial hydrolyt of alkoxysilane. The alkoxysilane is tetramethoxysilane or tetraethoxysilane, for example. The silica sol is prepared by adding an alkoxysilane and an alkali catalyst such as ammonia water to aqueous alcohol being stirred. The insulating coating material is prepared by the reaction of a silica sol with an alkoxysilane or its partial hydrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平4-10418

®Int. Cl. 5

.)

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)1月14日

H 01 L 21/316

B 6940-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

9発明の名称 半導体装置

②特 願 平2-111018

20出 願 平 2 (1990) 4 月 26日

@発明者中島

昭 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会

赱

ĖB

@発明者原田

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会

社若松工場内

社若松工場内

@発明者 小松 通

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会

社若松工場内

勿出 願 人 触媒化成工業株式会社

邳代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

明細

1. 発明の名称

半導体装置

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 R a S i (O R) _{(-a} (式中、R、R) は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、n は 0 ~ 3 の整数である)で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカソルと、

前記アルコキシシランの部分加水分解物との反応物を含む絶録膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶録膜を有することを特徴とする半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、比誘電率およびエッチレートが小さく、しかも腹形成時の収縮率が小さくヒビ割れがなく、絶縁性、機械的強度、耐薬品性等に優れたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置に関する。

発明の技術的背景

半導体装置は、従来、種々の目的でシリカ系絶録膜を有している。たとえば、従来公知の半導体装置では、シリコン基板上にシリカ系絶録膜が設けられており、多層配線構造を有する半導体集積回路では配線層間を絶録するために用いられたり、さらには素子表面の保護あるいはPN接合の保護などのためにシリカ系絶録膜が用いられている。

このようなシリカ系絶録膜は、一般にCVD法、プラズマCVD法等の気相法で形成されている。

また、このようなシリカ系絶縁腹は、シラノールなどの有機ケイ素化合物がアルコールに溶解または分散された状態にある塗布液を所謂SOG法(Spin On Glass法)などによって芸板に塗布し、得られた塗腹を約800℃の温度に加熱して硬化させることによってシリカ系絶縁腹を形成することもできる。

しかしながら、SOG法などの従来の箜膜形成 方法によって得られたシリカ系 絶 録 膜 は、膜中に 含まれている有機ケイ素化合物の未分解有機 残基 が分解することに起因してボイドやピンホールが発生し、このために膜の概密性が失われて比誘電車を小さくすることができないという問題点がある。

さらには、膜形成時における膜の収縮率が大きく、そのために、特に厚膜とした場合にシリカ系 色緑膜にヒビ割れが発生し易くなるなどの問題点 もある。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みて完成されたものであって、ピンホールあるいはボイドなどが発生することがなく、極めて概密であって比誘電率およびエッチレートが小さく、しかも成膜時の収縮率が小さく、成膜時にヒビ割れが生じることがなく、密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性などに優れたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置を提供することを目的としている。発明の概要

本発明の半導体装置は、

一般式 R a S i (O R') (式中、R、R'

(式中、nは0~3の整数、R、R、は炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基)で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカゾルと、

前記したアルコキシシランの部分加水分解物との反応物を含む液が使用される。

このような本発明で用いられる絶録膜形成用塗 布液は、たとえば下記方法によって調製すること ができる。

まず、シリカゾルは、下記一般式で示される1 種または2種以上のアルコキシシランを、水、有機溶媒およびアルカリ触媒の存在下に加水分解重縮合させることにより得られ、このようなシリカソルの調製法としては、従来より公知の方法を採用することができる。

R Si (OR')

式中、 n は 0 ~ 3 の整数を表わし、 R 、 R ' は 炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビ ニル基を表わしている。

アルコキシシランの具体例としては、テトラメ

は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 アリール基または ビニル基を表わし、 n は 0 ~ 3 の整数である) で 示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して 得られるシリカソルと、

前記アルコキシシランの部分加水分解物との反応物を含む絶録膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶録膜を有することを特徴としている。 発明の具体的説明

以下、本発明の半導体装置について具体的に説明する。

本発明の半導体装置は、特定のシリカ系絶緑膜を、たとえばシリコン基板上、多層配線構造を有する半導体集積回路の配線層間、素子表面上あるいはPN接合部分上などに有している。

このような特定のシリカ系絶縁膜は、下記のような絶縁膜形成用塗布液から形成される。

艳毅膜形成用塑布液

すなわち、本発明では絶縁膜形成用塗布液として、

一般式 R Si(OR')

トキシシラン、テトラエトキシンラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ボグ・ボーシンラン、ピニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、 エーテル類、エステル類等が挙げられ、より具体 的には、例えばメタノール、エタノール類、メチル フール、ブタノールなどのアルコール類、メチル セロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリ コールモノプロピルエーテルなどのグリコール エーテル類、エチレングリコール、プロピレング リコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸 エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル 類等が用いられる。

アルカリ鮭媒としては、アンモニア、アミン、

アルカリ金属水酸化物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、水溶液中でアルカリ性を示す化合物が用いられ、反応混合物のp H が 7 ~ 1 2 、好ましくは 8 ~ 1 1 となるような量で用いられる。

シリカソルの調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水ーアルコール混合溶媒を攪拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよび、例えばアンモニア水のようなアルカリ触媒を添加し、反応させる。

この際、水は、アルコキシシランを構成するSi-OR基1モル当り5~50モル、好ましくは5~25モルとなるような量で用いられ、アンモニアは、前記のpH範囲となる量で、例えば0.01~1.0モル/SiO2モル、好ましくは0.05~0.8モル/SiO2モルとなるような量で配合される。

反応は、通常、常圧下における用いられる溶媒 の沸点以下の温度で、好ましくは沸点より 5 ~ 1 0 ℃程度低い温度で行なわれるが、オートク

この粒径が50 Å未満では、得られる絶緑膜形成用塗布液を用いた膜成形時に、膜面にクラックが発生する傾向があり、一方、500 Åを越えると膜にポイドが多発し、緻密な膜が得られない傾向がある。

シリカ粒子は、シリカゾル中に、SiO₂として約50重量%以下、好ましくは40重量%以下となるような量で含まれていることが望ましい。シリカ含量が50重量%を越えるとゲル化し易い傾向がある。

本発明で用いられる絶縁膜形成用塗布液を調製する際には、上記のようにして得られたシリカソルとアルコキシシランまたはその部分加水分解物とを反応させるが、その際に、前途の方法で得られた未精製のシリカソルをそのまま用いてもよいが、このように両者を反応させるに先立ち、予めシリカソルから、限外濾過等の手段により分散なの水ー有機溶媒系を水系に溶媒置換させておくことが好ましい。

この溶媒置換操作は、前述のシリカゾルの加熱

レーブ等の耐熱耐圧容器を用いる場合には、この 温度よりもさらに高い温度で行なうこともできる。 上記のような条件で加水分解すると、アルコキ シシランの重縮合が三次元的に進行し、シリカ粒 子が生成、成長する。

このような加熱処理を行なうと、アルコキシシランの重縮合が一層促進され、密度の大きいシリカ粒子が分散したシリカソルが得られる。

本発明で用いられる絶録膜形成用塗布液では、上記のようなシリカソルは、その平均粒径が約50~500Å、好ましくは100~300Åの範囲内の均一なシリカ粒子であることが好ましい。

処理前に行なっても良い。

本発明で用いる。 おおいっと、 かっという。 かっというのでは、 のうというののでは、 かっというのでは、 かっといった。 かっというのでは、 ないのでは、 ないでは、 ないのでは、 ないのでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、 ないでは、

上記塗布液を調製する際のシリカゾルと反応させるアルコキシシランは、予め部分加水分解させずに用いても良いが、常法に従って予め部分加水分解させて得られる部分加水分解物として用いることが好ましく、このようにすると、ソルの凝集、ゲル化が起こり難くなる傾向がある。

このようにアルコキシシランの部分加水分解を行なう際には、通常、水、有機溶媒、酸またはアルカリ触媒が用いられる。有機溶媒およびアカリ触媒としては、前述したものが挙げられる。酸触媒としては、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸またはどの無機酸、酢酸、シュウ酸性を示す化合物が用いられる。

上記のような条件で得られるアルコキシシラン部分加水分解物の分子量は、約100~10,000、好ましくは500~5000(ポリスチレン換算分子量)であることが望ましい。

R ¹ n S i (O R ²) _{l-a} (式中、 R ¹ は炭化水 素基であり、 R ² は炭化数 1 ~ 4 のアルキル基で あり、 n は 0 ~ 3 である)で示されるアルコキシ シランの 1 種または 2 種以上を、 有機溶媒、 水お よび酸の存在下で部分加水分解し、

次いで得られた部分加水分解液をアルカリと接触させ、得られた塗布液にさらに必要に応じて酸を加えて酸性にしてなる、アルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液を、絶縁膜形成用塗布液における部分加水分解物として用いることもできる。

本発明で用いられる絶縁膜形成用塗布液を調製する際には、シリカゾルと、アルコキシシランあるいはその部分加水分解物とを、

シリカソル中のSiO₂ (A)の重量/アルコキシシランあるいはその部分加水分解物中のSiO₂ (B)の重量= 0.1~20.0、好ましくは0.25~10.0となるような重量比で混合させることが望ましい。

成分(A)の量が多くなると、得られるシリカ

上記のようにしてアルコキシシランの部分加水分解物が得られるが、さらに、先に出願した特願平1-189,046号あるいは特願平1-253.510号記載の方法により得られる塗布液を本発明に係る絶録膜形成用塗布液における部分加水分解物として用いることもできる。すなわち、特願平1-189,046号に記載されているように、

一般式 R l n S i (O R 2) (- n (式中、 R l は 炭化水素 基であり、 R 2 は 炭化数 1 ~ 4 の ア ルキル 基であり、 n は 0 ~ 3 である) で示される アルコキシシランの 1 種または 2 種以上を、 有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解し、

次いで得られた部分加水分解液を、水および酸触媒の存在下でさらに部分加水分解してなる、アルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液を、絶縁膜形成用塗布液における部分加水分解物として用いることができる。あるいは、特願平1-253、580号に記載されているように、一般式

系被膜は、耐熱性、耐湿性には優れるが、厚い膜厚を有するシリカ系被膜を形成するとクラックが発生しやすくなる傾向が生じ、一方成分(B)の量が多くなると、得られるシリカ系被膜は耐熱性、耐湿性に劣る傾向が生ずる。

シリカ系絶録膜の形成

本発明に係る半導体装置におけるシリカ系絶録膜を形成するには、上記のようにして得られた被膜形成用塗布液をシリコン芸板上、多層配線構造

を有する半導体集徴回路の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分上などの半導体装置上に塗布し、次いで加熱すればよい。なお、このような塗布液の塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、転写印刷法など通常の方法を採用することができる。

上記の加熱温度は、通常、300~900℃、 好ましくは450~800℃程度である。

このようにして形成されるシリカ系絶縁膜の膜厚は、シリカ系絶縁膜を形成する場所によって異なり、たとえば、シリコン基板上の場合は通常1000~2500点程度であり、多層配線構造を有する半導体集積回路の配線層間の場合は約5000点以上とする必要がある場合がある。発明の効果

本発明によれば、ピンホールあるいはポイドなどが発生することがなく、極めて概密であって比 誘電率およびエッチレートが小さく、しかも成膜 時の収縮率が小さく、成膜時にヒビ割れが生じる ことがなく、密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、耐湿性、絶縁性などに優れたシリカ系絶線膜を有する半導体装置を得ることができる。

[実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

1. (シリカソルの調製)

(1) 純水101.5gとメタノール406.1gの混合溶液にエチルシリケート-18 (多摩化学工業製)110.4gを加えたのち、65℃に加熱し、この温度を保持しながら5%アンモニア水89.5gを3時間かけて添加した。然加終了後、さらにこの温度で1時間熟成した。熱成後、この反応液を限外建過で未反応エチルシリケート、メタノール、アンモニアを除去すると同時に純水を加えた。その結果SiO2 設度5重量%、平均粒径約100点のSiO2 粒子が分散したシリカソル(A)を得た。

(2) 純水203.0gとメタノール812.2

gの混合溶液にメチルシリケート-5~(多摩化学工業製)121.6gを加えたのち、45℃に加熱し、この温度を保持しながら5%アンモニア水150gを5時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で1時間熟成した。その後、未反応メチルシリケート、メタノール、アンモニアを除去すると同時に純水を加え、SiO₂ 渡度5重量%、平均粒径約110点のSiO₂ 粒子が分散したシリカソル(B)を得た。

(5) エチルシリケート-(10 の代わりに、メチルトリメトキシシラン 169. 4gとエチルシリケート-28 266. 3gの混合液を用いた以外は、シリカゾル (D) と同様の条件で調製し、SiO2 護度 10 重量 3 %、平均粒径約 250 ÅのSiO2 粒子が分散したシリカゾル (E) を得た。(6) シリカゾル (A) をオートクレーブで150 %、12 時間処理して、シリカゾル (F) を得た。(SiO2 渡度、粒子の平均粒径はシリカゾル (A) と同じ。)

2. (アルコキシシラン部分加水分解物の調製) (1) エチルシリケート-28 (多摩化学工業製) 357.1g、エタノール402.9gおよび純

水 2 4 0 . 0 g の混合溶液に滾硝酸を添加し、 p H を 1 . 5 に調整した。この溶液を 5 0 ℃ 、 1 時間反応させることによって部分加水分解物(A) を得た。

(2) メチルシリケート-51 (多摩化学工業製) 196.1g、エタノール683.9gおよび純 水120.0gの混合溶液に1%アンモニア水を 添加し、pHを8.0に調整した。これを50℃、 1時間加水分解させ、その後、濃硝酸でpHを 2.5に調整し、さらに50℃、30分間処理した。 た(部分加水分解物(B))。

(3) メチルトリメトキシシラン454.5g、 エタノール185.5gおよび純水360.0g の混合溶液を濃硝酸でpH1.0に調整したの ち、50℃、2時間加水分解させた。その後、1 %アンモニア水を添加し、pHを7.0に調整し たのち、さらに50℃で2時間処理した。(部分 加水分解物(C))。

(4) メチルトリエトキシシラン227.3g、 エチルシリケート-28 357.1g、エタノー ル 1 7 5 . 0 g および純水 2 4 0 . 0 g の混合符 . 液を 1 % アンモニア水で p H 8 . 5 に調整し、 : 5 0 ℃、 2 時間加水分解させた。次いで、 9 5 % 酢酸水溶液で p H 4 に調整したのち、さらに 5 0 ℃で 5 時間処理した。 (部分加水分解物(D))。

(5) メチルトリメトキシシラン272.7g、 メチルシリケート-51 156.9g、エタノール330.4g および純水240.0gの混合溶液を澱硝酸でpH 2.0に調整し、50℃、1時間加水分解させた。次いで、1%トリエタノールアミン水溶液でpHを7.0に調整したのち、さらに50℃で2時間処理した。(部分加水分解物(E))。

3. (塗布液の調製)

上記のようにして得られたシリカソルと上記のようにして得られたアルコキシシラン部分加水分解物を表1記載の所定の割合で混合し、50℃で1時間加熱処理した。次いで、ロータリーエバポレーターで、水、アルコールを留去し、プロピレ

ングリコールモノブロビルエーテルまたは乳酸エチルと溶媒置換し、SiO₂ 濃度が20重量%である塗布液I~VI を調製した。

表 1

	シリカソル	部分加水		
	·	分解物	a / b	溶媒
	(a)	(b)		
I	· Ý	Α	7 / 3	P
п.	С	В	5 / 5	Р :
ш	В	С	3 / 7	L
IV	D	D	7 / 3	L
v	E	E	8 / 2	L
VI	F	A	7 / 3	, L

(注)

- (1) a/b:シリカソル中のSiO₂と部分 加水分解物中のSiO₃の重量比。
- (2) 溶媒: し=乳酸エチル

P = プロピレングリコールモノブ ロピルエーテル

これらのシリカ系 絶 縁 膜 について、クラックの 発生の有無を目視で観察し、比誘電率およびエッ チレートを測定した。 結果を表 2 に示す。

なお、比誘電率はこれらのシリカ系絶録膜の上にALの蒸着膜を形成し、これを測定用電極としてインピーダンスアナライザーで測定した。また、エッチレートは純水1LにHF5ccを溶解したHF水溶液中にそれぞれのシリカ系絶録膜を5分間浸漬した前後の膜厚を測定し、この前後の膜厚差から算出した。

表2の結果から、実施例のシリカ系絶縁膜は、 比較例のシリカ系絶縁膜と比較して比誘電率およ

びエッチレートがともに小さい 概密な 膜であることが分かる。

表 2

	塗布液	膜 厚	クラック	比誘電率	エッチレート
١		(ā)			(i / 分)
	I	2400	無	5. 2	1 5
	п	2100	無	5. 7	1 4
	. VI	2500	無	4. 9	1 5
	Α	1300	無	8. 6	2 2
	В	1400	- 無	7.8	.3 0

次に上記塗布液 II ~ V および加水分解物 C 、 D 、 E を、 2 μ m の ライン アンド スペースピッチの A & 配線が施されたシリコンウェハー上にスピンコート法で塗布し、150℃で5分間 乾燥した。しかる後窒素中で400℃で30分間加熱してシリカ系絶縁限を形成した。これらのシリカ系絶縁 膜の膜厚はいずれも5000歳程度であった。

表 3

堂 布 液	クラック	比誘電率	コンタクト
			抵 抗(K-2)
ш	無	3.5	1 1
IV	無	4.3	1 8
v	無	4.2	1 6
С	有	·3.5	1 8
D	. 有	5.1	2 5
E	有	5.0	2 2

表3の結果から、比較例の層間絶縁膜にクラックの発生が見られるのに対し、本発明に係る層間 絶縁膜においてはクラックの発生はなく、また、 本発明に係る層間絶縁膜は比誘電率が小さく、か つコンタクト抵抗も小さく、本発明によれば優れ た半導体装置が提供できることが分かる。

特許出願人触媒化成工業株式会社代理人弁理士 给 木 俊一郎

すらにこれらの限上にそれぞれ C V D 法により 厚さ 2 0 0 0 A の S i O 2 膜を設け、層間絶縁膜 を形成した。この層間絶縁膜に R I E ドライエッチング法で 0 . 8 μ m □のコンタクトホールを設けた後、 2 層目の A L 配線をスパッタリング法により形成し、 2 層 A L 配線素子を作成した。

このようにして得られたそれぞれの素子の A & 配線間のコンタクト抵抗、 層間絶録 膜のクラック発生の有無および比誘電率を測定した結果を表 3 に示す。

